ZUR KENNTNISS

DER

NITROANTHRACHINONSULFONSÄUREN

UND IHRER

DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

HUGO ENGELSING

APOTHEKER AUS DÜSSELDORF.

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0194

Seinem lieben Oheim

Herrn Apotheker

Josef Engelsing

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Das Anthracen wurde bekanntlich im Jahre 1832 durch Dumas und Laurent entdeckt (Annal. chem. phys. (3) LX. 220, LXVI. 145, LXXXII. 415), welche es aus den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers isolirten. Ganz besonders interessant für die Chemie ist dasselbe jedoch erst seit seiner ersten synthetischen Darstellung geworden, welche Limpricht (Annal. Chem. und Pharm. CXXXIX. 208) im Jahre 1866 ausführte, indem er es bekanntlich durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Wasser auf 180° C. erhielt. Seinen Forschungen folgten bald zahlreiche ähnliche Versuche, welche alle darauf basirten, durch Condensation niederer, weniger Kohlenstoff im Kern enthaltender, aromatischer Verbindungen Anthracen resp. Derivate desselben darzustellen.

Von ungleich höherer Bedeutung für die Chemie — weil zugleich theoretisch und praktisch — wurde das Anthracen durch die epochemachenden Entdeckungen von Graebe und Liebermann (Annal. Chem. und Pharm. Suppl. VII, pag. 257), welchen es glückte, die nahen Beziehungen der färbenden Bestandtheile der Krappwurzel zum Anthracen aufzudecken: Entdeckungen, die, nachdem noch das Verfahren der künstlichen Darstellung eben dieser Farbstoffe bald eine grössere Vollkommenheit

und Einfachheit erfahren hatte, eine vollständige Umwälzung in der chemischen Farbindustrie herbeiführten.

Es haben sich deshalb seit dieser Zeit viele und bedeutende Forscher mit dem Studium der Anthracen-Verbindungen eingehend beschäftigt, und sie haben so die Chemie um eine grosse Anzahl interessanter und hochwichtiger Körper bereichert.

Graebe und Liebermann, welche ihre Arbeiten rastlos fortsetzten, stellten zuerst Anthrachinon und Sulfonsäuren desselben dar; letztere, welche bekanntlich beim Schmelzen mit Kali ein Dioxyanthrachinon in der Orthostellung — das Alizarin — liefern, finden in der Farbentechnik eine ausgedehnte Verwendung und werden seit ihrer Entdeckung fabrikmässig in grossen Mengen producirt.

Auch im hiesigen Laboratorium sind in neuerer Zeit interessante Forschungen über Anthracen-Derivate, speciell über substituirte Anthrachinone gemacht worden. Namentlich sind es die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure (Mac-Houl, Inaug.-Dissert., Freiburg 1881) und die β-Nitroanthrachinonsulfonsäure (Albersheim, Inaug.-Dissert., Freiburg 1881), ferner die aus diesen beiden Säuren dargestellten Amidosulfonsäuren (Albersheim, Inaug.-Dissert., Freiburg 1881), deren ich besonders Erwähnung thun will.

Da jedoch die Untersuchungen über die Einwirkung reducirender Mittel auf die beiden Nitrosulfonsäuren nur vorläufiger Natur sein konnten, da namentlich das Wesen der Reaction noch nicht genügend erklärt schien, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus das Studium eines Theiles dieser Reductionsmittel auf die beiden Nitrosäuren, namentlich die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure unternommen.

Ferner musste es nach den von Herrn Prof. Claus in Gemeinschaft mit Herrn Mac-Houl und Albersheim gemachten Beobachtungen interessant erscheinen, das Verhalten von Schwefelsäure auf die beiden Nitrosulfonsäuren näher zu studiren; ich habe auch dieses, namentlich die Einwirkung von Schwefelsäure auf die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure zum Gegenstande einer eingehenderen Untersuchung gemacht und bin dabei zu den weiter unten beschriebenen Resultaten gelangt.

Darstellung der Nitroanthrachinonsulfonsäuren.

Als Ausgangsmaterial diente ein von der „Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen“ bezogenes anthrachinonmonosulfonsaures Natron,[1]) welches nach

---

[1]) Die von Mac-Houl gemachte Beobachtung, dass bei der Reduction von Anthrachinonsulfonsäure mit Natriumamalgam neben anthracenhydrürsulfonsaurem Natron stets geringe Mengen (aber constant 2—3%) von anthracensulfonsaurem Natron erhalten werden, legte den Gedanken nahe, dass das anthrachinonsulfonsaure Natron, sowie es in den Alizarin-Fabriken verwendet wird, nicht einheitlich sein, sondern aus 2 Isomeren bestehen möchte. In der That glaubte Mac-Houl (Inaug.-Dissert., Freiburg 1881, pag. 25) aus einem von der „Bad. Anilin- und Soda-Fabrik“ bezogenen Präparat wirklich ein zweites anthrachinonsulfonsaures Salz als in Wasser leichter lösliche und in schwammartigen Massen crystallisirende Verbindung erhalten zu haben. Allein bei der später von mir ausgeführten eingehenderen Untersuchung dieses Präparates hat sich herausgestellt, dass dieses nicht der Fall ist, sondern dass das vermuthliche Isomere nur einer ganz geringen Verunreinigung seine abweichenden Formen verdankt und z. B. durch Umkrystallisiren aus Wasser, wenn demselben einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, wieder zu den bekannten Krystallblättchen, in welchen das gewöhnliche anthrachinonsulfonsaure Natron krystallisirt, führte; ferner fand ich, dass auch das Mengenverhältniss, in welchem Anthracensulfonsäure und Anthracenhydrürsulfonsäure bei der Reduction gebildet wird, kein constantes, sondern je nach der Art, wie die Reaction ausgeführt wird — ob in der Hitze oder in der Kälte — sehr variirend ist, und dass das Gleiche auch für die Mengen des sich je nach Umständen abspaltenden Anthrachinons gilt. Uebrigens sei, um die Beschreibung der Reaction vollständig zu geben, noch erwähnt, dass bei der Einwirkung von wenig Natriumamalgam auf verdünnte Lösungen von Anthrachinonsulfonsäure deutlich die Reductionsreac-

meinen Untersuchungen analysenrein war und deshalb direkt zur Nitrirung verwendet werden konnte. Hierbei wurde zunächst nach den Angaben Mac-Houl's und Albersheim's[1]) verfahren: 1 Theil anthrachinonmonosulfonsaures Natron, 5 Theile krystallisirte Schwefelsäure und 5 Theile rauchende Salpetersäure wurden in einem Kolben zusammengebracht und nach Beendigung der ersten stürmischen Reaction, bedingt durch das heftige Auftreten der Untersalpetersäuredämpfe, noch so lange auf freiem Feuer erhitzt, bis die Entwickelung dieser Dämpfe ihr Ende erreicht hatte. Da sich die beim Erkalten fest gewordene Masse schlecht filtriren lässt, so löste ich dieselbe nach Zusatz von Wasser und, wenn nöthig, etwas Salpetersäure unter Erwärmen wieder auf und liess nun krystallisiren. Es scheidet sich alsdann die α-Nitroanthrachinonsulfonsäure in seideglänzenden Nadeln aus. Um die Masse rein zu erhalten, saugt man über Asbest oder Glaswolle ab und wäscht so lange mit einer ungefähr 20% haltigen Salpetersäure nach, bis die Nitroanthrachinonsulfonsäure auf Platinblech verbrannt keinen Rückstand mehr hinterlässt. Wasser allein ist zur Reinigung nicht verwendbar, da es die Säure so schleimig macht, dass sie den Asbest vollständig verfilzt, wodurch die Substanz ganz unfiltrirbar wird.

---

tion der Chinonverbindung zur Hydrochinonverbindung beobachtet werden kann.

Die Lösungen nehmen nämlich, wenn man Temperaturerhöhung, sowie Luftzutritt vermeidet, nach einiger Zeit eine intensiv dunkelbraune Farbe an, die beim Durchschütteln mit Luft wieder in die ursprüngliche hellgelbe Farbe übergeht, so dass man mit derselben Flüssigkeit die Reaction mehrmals wiederholen kann.

[1]) Albersheim schrieb dieses Verhalten irrthümlicherweise der Färbung von etwas überschüssigem Alkali zu, während nach meinen weiter unten beschriebenen Resultaten die Färbung von einer tief greifenderen Veränderung, indem dieselbe in der Reduction von etwas Nitro- zu Amido-Säure zu suchen ist, herrührt.

Im Filtrat hat man dann neben schwefelsaurem Natron, Schwefelsäure, Salpetersäure und neben geringen Mengen α-Nitroanthrachinonsulfonsäure die β-Nitroanthrachinonsulfonsäure. Nach Absaugen der α-Säure, mehrmaligem Eindampfen der Mutterlauge mit Wasser auf dem Wasserbade (zur Verjagung der Salpetersäure), Neutralisiren mit reinem kohlensaurem Baryt und zwei- bis dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser, erhält man das β-nitroanthrachinonsulfonsaure Barytsalz in nadelförmigen etwas röthlich gefärbten Krystallen, aus welchen durch eine berechnete Menge Schwefelsäure die freie Säure abgeschieden werden kann. Nach Verdünnen mit etwas Wasser, Abfiltriren vom schwefelsaurem Baryt und Eindampfen des Filtrats bleibt die β-Nitroanthrachinonsulfonsäure im Rückstande. Dieselbe kann aus Wasser nicht krystallisirt erhalten werden und stellt nach dem Zerreiben ein graues Pulver dar.

Bei dieser Darstellungsweise, wie sie früher immer angewendet wurde, hat man einerseits die grossen Mengen von Schwefelsäure, welche bei weiterer Verwendung der β-Säure aus dem Filtrat zu entfernen sind, andererseits bei dem wochenlang nothwendigen Auswaschen der α-Säure grossen Verlust an Material. Ich suchte deshalb nach einer Abänderung des Verfahrens und fand folgende Darstellungsweise, resp. Reinigung der α-Nitroanthrachinonsulfonsäure als dem Zwecke entsprechend: Anthrachinonsulfonsaures Natron 1 Theil wird in englischer Schwefelsäure 1½ bis 2 Theilen und rauchender Salpetersäure 1½ bis 2 Theilen suspendirt, darauf das Gemisch in einer geräumigen Kochflasche auf dem Luftbade erhitzt. Das anthrachinonsulfonsaure Natron löst sich zunächst in dem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure auf, bei stärkerem Erhitzen scheidet sich dann, indem eine lebhafte Entwickelung von Untersalpetersäuredämpfen stattfindet, die α-Nitrosäure in Blättchen aus.

Nach Beendigung der Reaction setzt man noch 1 bis $1^1/_2$ Theile rauchende Salpetersäure zu und erhitzt von Neuem. Sobald jetzt die Entwickelung der Untersalpetersäuredämpfe ihr Ende erreicht hat, verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser, lässt erkalten und saugt über Asbest ab. Darauf wird die Nitroanthrachinonsulfonsäure in dem dritten Theile ihres Volumens Wasser gelöst, ebenso viel concentrirte Salpetersäure zugesetzt und nach dem Erkalten von Neuem abgesaugt.

Nach 3—4maligem Umkrystallisiren und Absaugen über Asbest hat man dann nach dieser Methode die Säure vollständig rein und fast doppelt soviel Ausbeute, wie nach der ersten Methode, erhalten

Aus dem Filtrat gewinnt man die β-Verbindung nach dem vorhin beschriebenen Verfahren.

Einwirkung von Schwefelsäure auf α-Nitroanthrachinonsulfonsäure.

Bei den ersten Versuchen, welche ich behufs Studiums der Einwirkung von Schwefelsäure in höherer Temperatur auf die Nitrosulfonsäure ausführte, erhitzte ich in einer geräumigen Kochflasche, so dass blos der fünfte Theil derselben angefüllt war, zunächst 1 Theil der Nitrosäure mit 3 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure im Luftbade, bis unter Braunfärbung der Flüssigkeit eine sehr lebhafte Reaction erfolgte, in Folge deren die Masse sehr heftig aufschäumte und sogar theilweise aus dem Kolben herausgeschleudert wurde, während sich nebenbei eine starke Entwickelung von schwefliger

Säure bemerkbar machte. Die erkaltete Masse wurde darauf in der 5—6fachen Menge Wasser aufgenommen, filtrirt, der Rückstand auf's Neue mit der 3fachen Menge Wasser behandelt und dieses noch mehrmals nach einander wiederholt und versucht, ob durch fraktionirte Krystallisation verschiedene Körper zu erhalten seien. Die ersten Lösungen waren von violetter Farbe mit mehr Rothstich, bei weiterem Ausziehen wurde die Farbe stets bläulicher, wodurch schon auf das Vorhandensein mehrerer Farbstoffe hingewiesen wurde. Im Rückstande blieben nadelförmige Krystalle, welche nach verschiedenmaligem Umkrystallisiren fast farblos erhalten wurden und sich als unzersetzte Nitroanthrachinonsulfonsäure erwiesen.

Die getrennten und verschieden gefärbten Auszüge wurden nun mit reinem Aetzbaryt versetzt, wodurch aus allen ein ganz gleichmässig gefärbter, tief dunkelblauer Niederschlag gefällt wurde, während nach dem Absetzenlassen die überstehende Flüssigkeit klar und farblos war. Die farblose Flüssigkeit wurde abfiltrirt und der Niederschlag mit Wasser darauf noch etwas nachgewaschen: Bei näherer Untersuchung des Filtrats stellte es sich heraus, dass dasselbe nur noch anorganische Substanz ($Ba(OH)_2$) gelöst enthielt.

Der blaue Rückstand wurde darauf in ungefähr der 10fachen Menge Wasser suspendirt, gekocht und behufs Ueberführung des noch in ersterem enthaltenen Aetzbaryt's in kohlensauren Baryt unter beständigem Kochen in dieselbe Kohlensäure geleitet. Namentlich der aus dem ersten Auszuge durch Ausfällen mit Aetzbaryt erhaltene blaugefärbte Niederschlag nahm beim Einleiten von Kohlensäure und längerem Kochen eine stets röthere Farbe an und gab schliesslich ein fast fuchsinrothes Filtrat, aus welchem sich jedoch beim Eindampfen auf dem Dampfbade schwefelsaurer Baryt ausschied; Und so oft der nach dem Eindampfen gebliebene Rückstand von Neuem

behufs seiner Reinigung in Wasser aufgenommen und die Lösung eingedampft wurde, trat diese Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt von Neuem ein.

Während die Ueberführung der in Wasser unlöslichen blauen Baryumverbindung durch Behandeln mit Kohlensäure in die reichlich lösliche rothe leicht erklärlich dadurch war, dass ich es hier mit einer Verbindung zu thun hatte, welche zwei Reihen von Salzen bildet, neutrale und basische, konnte ich mir vor der Hand das beständige Ausscheiden von schwefelsaurem Baryt auf keine Weise erklären.

Die erstere Annahme, dass das unlösliche blaue Barytsalz ein basisches sei, welches, wenn ihm durch Behandeln mit Kohlensäure Baryt entzogen wird, in das rothe neutrale übergeht, fand dadurch ihre Bestätigung, dass ich die leichtlösliche rothe Verbindung durch Zusatz von Aetzbaryt wieder in die unlösliche blaue überführen konnte, dass diese basischen Salze auf Zusatz einer Säure wieder das lösliche neutrale Salz lieferten, dass namentlich auch erstere schon durch eine so schwache Säure, wie die Kohlensäure, in das letztere übergeführt werden konnten.

Ich habe später Darstellungsweise und Reinigung der Produkte auf die verschiedenste Weise abgeändert: Ich erhitzte jetzt mit Schwefelsäurehydrat im Oelbad; Dabei beginnt die oben erwähnte Reaction, wenn das Thermometer im Oelbad eine Temperatur von 198° C. zeigt, indem eine lebhafte Entwickelung von schwefligsaurem Gas erfolgt. Die Flamme wird nun verkleinert, so dass die Temperatur auf etwa gleicher Höhe erhalten bleibt, während, wenn die Temperatursteigerung ununterbrochen fortgesetzt wird, bei etwa 255° C. von Neuem unter lebhafter Entbindung von schwefliger Säure eine weitere heftige Umsetzung vor sich geht.[1])

[1]) Bei Anwendung von 3—4 Theilen, ja selbst 8—10 Theilen Schwefelsäure tritt hierbei stets eine Verkohlung der Masse ein,

Wenn die Umsetzung auf die erste Phase beschränkt bleibt, so zeigt sich in den erhaltenen Produkten eine Verschiedenheit je nach der Menge der angewendeten Schwefelsäure. Betrug dieselbe weniger als 20—25 Theile auf einen Theil der Nitroanthrachinonsulfonsäure, so ist das Produkt von dunkelvioletter Farbe und besteht wesentlich aus zwei verschiedenen Substanzen, von denen die eine eine violettblaue, die andere eine rothe fuchsinähnliche Farbe besitzt. Sind dagegen mehr als 25 Theile Schwefelsäurehydrat zur Anwendung gekommen, so ist nur die letztere Substanz gebildet; und ich habe durch besondere Versuche constatiren können, dass allein die relative Schwefelsäuremenge für diesen Unterschied in den Reactionsprodukten das massgebende ist, da der blauviolette Körper nach seiner Isolirung durch erneutes Behandeln mit 15—20 Theilen Schwefelsäure-

---

letztere wirkt auf einen anderen Theil reducirend und es spaltet sich Anthrachinon ab, welches sich als Sublimat theilweise in dem oberen Theile des Kolbens ansammelt.

Bei Anwendung der 25—30fachen Menge Schwefelsäure findet jedoch in keiner Weise eine derartige tiefergehende Zersetzung statt. Sobald eine herausgenommene und in Wasser gelöste Probe nicht mehr die vorhin beschriebene Färbung zeigt, sondern sich mit schwach gelber Farbe löst, wird die Flamme gelöscht, das Produkt nach Zusatz von Wasser mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, die Lösung vom schwefelsauren und kohlensauren Baryt abfiltrirt und der Rückstand noch einige Zeit mit Wasser nachgewaschen. Dampft man jetzt das Filtrat auf dem Wasserbade ein, so erhält man einen etwas braun gefärbten Rückstand, welcher jedoch in keiner Weise aus Wasser krystallisirt erhalten werden kann. Löst man denselben jedoch, nachdem er zuvor fein gepulvert, in heissem, verdünnten Alkohol auf und lässt erkalten, so scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel vollständig weiss und in schönen Nadeln erhalten werden.

Diese neue Reaction wird Gegenstand einer anderweitigen Untersuchung im hiesigen Laboratorium werden.

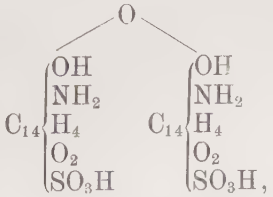
hydrat vollständig in den rothen übergeführt werden kann.

Es ist auf diese Weise nur nothwendig, mit bestimmten Mengen von Schwefelsäure zu arbeiten, um je nach Belieben in grösserer Menge den einen oder den anderen der beiden Körper zu erhalten.

1 Theil Nitroanthrachinonsulfonsäure und 5 Theile Schwefelsäure liefern in vorwiegender Menge den blauvioletten Farbstoff, während bei einem Verhältniss von 1 : 10 sich beide in ungefähr gleichen Mengen bilden und schliesslich, wie schon erwähnt, bei Anwendung von 1 Theil der Nitrosäure auf 25 Theile oder mehr Schwefelsäure ausschliesslich der rothe Farbstoff entsteht.

Nach den soweit beendigten Untersuchungen besteht ohne Zweifel das Wesen des ganzen Vorganges darin, dass die beiden Sauerstoffatome der NO_2-Gruppe an den Anthracenkern wandern, während sich gleichzeitig zwei Wasserstoffatome an den Stickstoff lagern, mit diesem also eine Amidogruppe bilden. Allein die so gebildete Hydroxysulfonsäure wird in beiden Fällen nicht als direktes Produkt der Reaction erhalten, sondern die beiden oben erwähnten Körper sind Derivate derselben.

Die blauviolette Verbindung ist ein ätherartiger Abkömmling, entweder entstanden aus zwei Molekülen durch Anhydrisirung je einer Hydroxylgruppe:



oder aus nur einem Molekül, in welchem zwei Hydroxylgruppen sich anhydrisirt haben, entsprechend folgender Formel:

$$C_{14}\begin{cases}=O\\NH_2\\H_4\\O_2\\SO_3H.\end{cases}$$

Die rothe Verbindung dagegen ist der saure Schwefelsäureäther der Oxysulfonsäure, der sich aus der blauen Verbindung dadurch ableitet, dass sich unter der Einwirkung des grossen Ueberschusses an Schwefelsäure, wie es ja dem thatsächlichen Vorgange entspricht, statt der anhydrischen Bindung zweier Hydroxylgruppen untereinander die saure Aetherschwefelsäure-Bindung hergestellt hat, wie es den eben gegebenen Formeln gegenüber folgende Gleichungen ausdrücken:

I.

$$C_{14}\begin{cases}O\\OH\\NH_2\\H_4\\O_2\\SO_3H\end{cases}\quad C_{14}\begin{cases}O\\OH\\NH_2\\H_4\\O_2\\SO_3H\end{cases} + 2H_2SO_4 = 2.C_{14}\begin{cases}O-SO_3H\\OH\\NH_2\\H_4\\O_2\\SO_3H\end{cases} + H_2O$$

oder

II.

$$C_{14}\begin{cases}=O\\NH_2\\H_4\\O_2\\SO_3H\end{cases} + 2H_2SO_4 = C_{14}\begin{cases}O-SO_3H\\O-SO_3H\\NH_2\\H_4\\O_2\\SO_3H\end{cases}$$

Leider sind beide Verbindungen, sowohl im freien Zustand, wie in ihren Salzen nicht so beständig, dass es geglückt wäre, dieselben im vollständig reinen Zustande zu erhalten und so die eine oder die andere Möglichkeit durch Analysen sicher zu beweisen, allein dass das Wesen dieser Verbindungen in der eben entwickelten Anschauung richtig erklärt ist, das

geht mit genügender Sicherheit daraus hervor, dass beim Kochen mit überschüssigen Basen in verdünnten Lösungen[1]) aus beiden Verbindungen — aus der letzteren unter Bildung von schwefelsaurem Salz — dieselbe Hydroxysulfonsäure erhalten wird.

In meinen ersten Versuchen hatte ich immer verhältnissmässig geringe Mengen Schwefelsäure angewendet und darum stets ein Gemenge der beiden Produkte erhalten. Ehe ich nun gefunden hatte, dass die blaue Verbindung vollständig in die rothe übergeführt werden kann, habe ich mich lange bemühen müssen, eine gute Trennungsmethode der beiden Körper zu finden. Allerdings kann man in dieser Hinsicht so verfahren, dass man aus der Reactionsmasse nach dem Verdünnen mit der gehörigen Menge Wasser die Barytsalze herstellt und diese mittelst ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser — das Barytsalz der rothen Verbindung ist leichter löslich, als das der blauen — trennt.

Allein abgesehen davon, dass diese Methode ihre Unannehmlichkeiten hat, insofern sie sehr grosse Volumina Wasser erfordert, ist sie auch schon deshalb als eine nicht glückliche zu bezeichnen, weil das rothe Salz namentlich durch wiederholtes Kochen mit Wasser unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt zersetzt wird.

Viel besser dagegen gelingt die Scheidung, wenn man die abgekühlte Reactionsmasse direkt mit immer kleinen Mengen Alkohol auszieht: Zuerst wird dann nur der rothe Schwefelsäureäther gelöst, dann allerdings folgen

---

[1]) Wird das Kochen namentlich mit viel überschüssigem Alkali und in concentrirten Lösungen längere Zeit fortgesetzt, so findet eine tiefgehendere Zersetzung statt: Es entweichen riechende Gase und die tief dunkelblaue Farbe des Rückstandes geht allmälig in eine missfarben braune über, welche auf Zusatz von überschüssiger Säure keinerlei äusserlich wahrnehmbare Veränderung zeigt.

Lösungen, in welchen beide Körper gemischt neben einander sind, zuletzt als Rückstand aber bleibt die blaue Verbindung in nicht unbeträchtlicher Menge rein zurück.

Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure.

$(C_{14}(OH)NH_2)H_4O_2(SO_3H))_2O$,
resp. $C_{14}O(NH_2)H_4O_2(SO_3H)$.

Die blaue Verbindung, ich will dieselbe vorläufig Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure nennen, löst sich in Wasser ziemlich leicht auf und scheidet sich beim Concentriren dieser Lösung in Form eines dunkelvioletten, auch unter dem Mikroscop kaum krystallinisch erscheinenden Niederschlages aus; durch Alkohol, in welchem sie fast unlöslich ist, wird aus der wässrigen Lösung die Abscheidung in derselben Form bewirkt. In Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig u. s. w. ist die Verbindung vollkommen unlöslich, in etwas Schwefelsäurehydrat dagegen löst sie sich mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen sind tief dunkelgrün gefärbt. Mit Alkalien bildet sie leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwerlösliches Salz.

Die freie Aethersäure ist nicht unzersetzt schmelzbar, wird aber erst in höherer Temperatur — über 300° C. — unter Verkohlung zersetzt.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	51,60%; 51,97%	51,53 resp. 52,99
H	2,72%; 2,71%	2,45 „ 2,52
N	4,70%; —	4,29 „ 4,41

Saurer Schwefelsäureäther der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure.

$C_{14}(O - SO_3H)(OH)(NH_2)H_4Br(SO_3H)$
resp. $C_{14}(O—SO_3H)_2(NH)H_4O_2(SO_3H)$.

Die Trennung des Schwefelsäureäthers von der Aetheroxysäure ist vorhin schon erwähnt worden. Aus der alkoholischen Lösung wird der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt und aus dem erkalteten Rückstande — einer Auflösung des Schwefelsäureäthers der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure in Aethylschwefelsäure und Schwefelsäure neben ungelöstem organischem Aether der Dioxysäure — mit einem Gemisch von Alkohol und Aether (3—4 Theile Alkohol, 1 Theil Aether) der grösste Theil des Schwefelsäureäthers der Dioxysäure ausgeschieden, während Schwefelsäure und Aethylschwefelsäure gelöst werden. Man filtrirt ab, nimmt den Rückstand noch 2—3mal in kleinen Mengen Alkoholäther auf und wäscht schliesslich das Filter noch etwas mit diesem Gemisch nach.

So dargestellt bildet der Schwefelsäureäther ein braunes Pulver, welches in Wasser mit fast fuchsinrother Farbe löslich ist, jedoch aus demselben nicht krystallisirt erhalten werden kann. In kaltem Alkohol ist derselbe weniger, sehr leicht in heissem löslich, nach dem Erkalten der heissen concentrirten Lösung scheidet sich dann der grösste Theil in Form eines feinen krystallinischen Pulvers wieder aus. Schwefelsäurehydrat löst den Aether mit rothbrauner Farbe, auf Zusatz von Alkohol scheidet sich der grösste Theil desselben aus dieser Lösung wieder aus. In Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig u. s. w. ist die Verbindung vollkommen unlöslich.

Die Reindarstellung der Salze ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verbunden, insofern sich dieselben beim

Erwärmen unter Abscheiden von schwefelsaurem Salz ununterbrochen zersetzen. Man sieht dieses am Deutlichsten bei dem Barytsalz, welches nach jedesmaligem Eindampfen beim Wiederauflösen des Rückstandes in Wasser beträchtliche Mengen von schwefelsaurem Baryt liefert, während die Lösung an saurer Reaction jedesmal zunimmt.

Ehe dieses constatirt war, wurde eine sehr grosse Menge von Analysen ausgeführt, bei welchen der Baryumgehalt von 30—18%, der Schwefelgehalt von 12—10% variirte. Ich glaube jetzt, dass es überhaupt nicht möglich ist, ein derartiges Salz im reinen Zustande zu erhalten.

Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure.

$C_{14}(OH)_2(NH_2)H_4O_2(SO_3H)$.

Die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure habe ich aus dem Barytsalz des sauren Schwefelsäureäthers durch fortgesetztes Kochen mit Wasser, so lange sich noch schwefelsaurer Baryt ausschied, als Barytverbindung erhalten. Das Salz wurde darauf mit etwas weniger als der zur vollständigen Zersetzung desselben erforderlichen Menge Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Wasser einige Zeit gekocht und das vom schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthielt neben freier Dioxysäure noch etwas der Barytverbindung derselben. Da die erstere in Alkohol ziemlich leicht, das letztere dagegen vollständig unlöslich ist, so ist die Trennung eine ziemlich leichte. Man hat den gevulverten Rückstand nur 2—3mal mit heissem Alkohol auszuziehen und aus der filtrirten Lösung den Alkohol abzudestilliren, um die

Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure vollständig rein zu erhalten.

So dargestellt bildet sie ein rostrothes Pulver mit grünlichem Metallreflex. In Wasser löst sie sich mit schön rother Farbe auf, die Löslichkeit in diesem ist so gross, dass sie nur durch vollständiges Eindampfen daraus in fester Form erhalten werden kann. Auch in Alkohol, besonders in heissem, ist sie ziemlich löslich und fällt beim Eindampfen und Erkalten als Krystallmehl aus. In Aether, Petroläther, Benzol, Eisessig etc. ist sie vollkommen unlöslich. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur — über 300° C. — erleidet sie Zersetzung ohne vorher zu schmelzen.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden:	Berechnet:
C	50,49%	50,14%
H	2,70 „	2,38 „
N	4,28 „	4,17 „
S	9,61 „	9,55 „ [1])

Die neutralen Salze der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure sind alle in Wasser ziemlich leicht löslich und besitzen die rothe Farbe der freien Säure. Die basischen Salze sind fast indigoblau gefärbt; die der Al-

[1]) Bei der leichten Zersetzbarkeit und der mit grossen Schwierigkeiten verbundenen Reindarstellung dieser verschiedenen Oxyverbindungen, wozu ich auch namentlich rechne, dieselben aschefrei zu erhalten, gaben die Verbrennungen zu Anfang meiner Untersuchungen sehr variirende und ungenaue Zahlen; ich erhielt unter anderen für die Aetheroxysäure: C = 48,7% H = 2,39%, für die Dioxysulfonsäure: C = 46,50; 46,39%; 45,99% H = 2,51%; 2,43%; 2,10%. Aus diesen Analysen, welche neben meinen, oben beschriebenen Resultaten in den Berliner Berichten B. 15, pag. 1524 veröffentlicht sind, schloss ich anfangs nicht auf die Amido-, sondern die betreffenden Nitroverbindungen.

kalien lösen sich in Wasser ziemlich leicht auf, die der andern Metalloxyde sind dagegen fast unlöslich, indem kaum, selbst bei anhaltendem Kochen, eine Färbung des Wassers durch dieselben wahrgenommen wird.

Einwirkung von Schwefelsäure auf β-Nitroanthrachinonsulfonsäure.

Zu Anfang meiner Versuche habe ich, um die bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf jede der beiden Nitrosulfonsäuren bei höherer Temperatur erhaltenen Produkte zu vergleichen, auch das Verhalten von Schwefelsäure auf die β-Nitroanthrachinonsulfonsäure verfolgt.

Bei meinen Vergleichen bin ich zu dem Resultate gelangt, dass die Einwirkung unter den gegebenen Verhältnissen in analoger Weise von Statten geht, dass die β-, ebenso wie die α-Verbindungen Farbstoffe von gleicher Farbe und Intensität sind und dass schliesslich bei stärkerem Erhitzen auch hier unter neuer Entwickelung von schwefeliger Säure nochmals eine heftige Reaction vor sich geht, in Folge deren auch ganz andere farblose Produkte deriviren.

Einwirkung verschiedener Reductionsmittel auf α-Nitroanthrachinonsulfonsäure.

I. Natriumamalgam.

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf α-Nitroanthrachinonsulfonsäure wirft sich der Wasserstoff zu-

nächst auf die Nitrogruppe, diese zur Amidogruppe reducirend, als Resultat erhält man zunächst Amidoanthrachinonsulfonsäure, einen schön rothen Farbstoff, welcher in der alkalischen Flüssigkeit gelöst bleibt.

Lässt man aber das Amalgam in grösserer Menge, als für die Ueberführung der Nitro- in die Amidoverbindung erforderlich ist, zur Einwirkung kommen, so geht die rothe Farbe plötzlich in eine braune über, indem sich jetzt die Einwirkung des Wasserstoffes auch auf die Chinongruppe erstreckt, diese in die Hydrochinonbindung überführend. Wenn man jetzt die Flüssigkeit rasch vom Quecksilber abgiesst und längere Zeit mit Luft durchschüttelt, oder besser Luft resp. Sauerstoff in dieselbe einleitet, so geht die braune Farbe allmälig wieder in die rothe über. Auch schon im offenen Gefässe findet eine Oxydation in der Weise statt, dass sich zunächst der überstehende Schaum wieder roth färbt, dann theilt sich die Farbe der oberen Flüssigkeit mit, dieselbe wird von oben intensiver und intensiver, schreitet in der Flüssigkeit weiter, bis nach mehrstündigem Stehen auch die untersten Schichten wieder vollständig roth gefärbt sind.

Gelangt das Amalgam in sehr bedeutendem Ueberschuss, namentlich unter Erhitzen auf dem Wasserbade zur Einwirkung, so scheidet sich unter Umständen, indem die Sulfongruppe abgespalten wird, ein unlöslicher rother Körper aus, der seinen Eigenschaften nach (Schmelzpunkt 250° C.) [1]) als Amidoanthrachinon anzusprechen sein dürfte; Nimmt man endlich das Kochen mit ganz concentrirten Lösungen und sehr grossen Mengen Amalgam vor, so zerfällt das Molekül in anderem Sinne, indem sich einerseits die Amidogruppe abspaltet und als Ammoniak entweicht, und der Anthrachinonrest eine weitergehende Reduction erleidet: Neben einem braunen

[1]) Albersheim, Inaug.-Dissert Freiburg 1881.

Körper bildet sich anthracensulfonsaures, anthracenhydrürsulfonsaures Natron und indem auch hier eine theilweise Abspaltung der Sulfongruppe erfolgt, wird Anthrachinon gebildet.

II. Zinkstaub und Natronlauge.

Das Verhalten dieses Reduktionsmittels gegen α-Nitroanthrachinonsulfonsäure ist ein gleiches nur noch viel energischeres, wie das des Natriumamalgam's.

Bei Anwendung von einer Spur Zinkstaub tritt sofort die Amido-Reaktion auf, arbeitet man jedoch mit grösseren Mengen Zinkstaub und Natronlauge, so ist wegen der colossalen Reduktionskraft des alkalischen Zinkstaubes die Ueberführung in die Endprodukte eine so rasche, dass die einzelnen Uebergänge nicht genau beobachtet werden können.

Wenn dagegen die passenden Mengen Zinkstaub mit Natronlauge und α-Nitroanthrachinonsulfonsäure zur Anwendung kommen, so gelingt es auch hier unter Umständen die Reaktion in dem Augenblicke zu unterbrechen, wo die Ueberführung der Chinon- in die Hydrochinonverbindung gerade erfolgt ist. Schliesslich resultiren auch hier die unter I. erwähnten Spaltungsprodukte.

III. Zinkstaub.

Auch Zinkstaub für sich ist ein bei weitem kräftigeres Reduktionsmittel für die Nitroanthrachinonsulfonsäure, wie Natriumamalgam.

Beim Uebergange der Chinon- in die Hydrochinonverbindung tritt jedoch nicht die dunkelbraune Färbung der Flüssigkeit ein, sondern dieselbe bleibt auch in dickerer Schicht vollständig durchsichtig und ist nur hellgrün gefärbt.

Auch bei noch weiter gehender Reduktion bleibt die

Flüssigkeit hellgrün gefärbt, nimmt jedoch nach kurzem Stehen an der Luft die Braunfärbung vollständig an, namentlich sehr rasch tritt dieses auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Natronlauge oder einer anderen alkalischen Flüssigkeit ein, während, wenn die Lösung durch Zusatz von etwas Salzsäure sauer gemacht ist, die Braunfärbung erst nach längerer Zeit von oben nach unten fortschreitend vor sich geht.

Rührt nun diese Färbung von einem Oxydationsprocesse durch den Sauerstoff der Luft, oder von der alkalischen Reaktion, in diesem Falle von der alkalischen Reaktion des etwa hineingefallenen Staubes her?! Nach meinen Beobachtungen ist das erstere der Fall und wird bei Zutreffen von diesem nur beschleunigt: Filtrirt man nämlich die hellgelbe Flüssigkeit, so dass dieselbe in grosser Oberfläche mit der Luft in Berührung kommt, so tritt die Rothfärbung des Filtrat's sofort ein, auch wenn dasselbe sauer reagirt.

IV. Natronlauge.

Setzt man zu in Wasser suspendirter Nitroanthrachinonsulfonsäure Natronlauge, oder löst man die Säure unter Erwärmen in Wasser auf und fügt nach vollständigem Erkalten Natronlauge im Ueberschuss hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit schwach gelb, eine weitere Veränderung findet jedoch nicht statt. Sobald man aber erwärmt, färbt sich die alkalische Lösung roth und wird bei fortgesetztem Kochen stets dunkler roth: Es tritt dann bald ein Moment ein, wo eine weitere Einwirkung der Natronlauge nicht mehr stattfindet. Ist jedoch allmählig fast alles Wasser verdunstet, so tritt eine weitere Reaktion ein: Es entweicht zunächst Ammoniak, und damit entfärbt sich die Masse unter Entbindung aromatisch riechender Dämpfe.

Der sich in der ersten Phase bildende rothe Körper ist Amidoanthrachinonsulfonsäure, wovon ich mich durch wiederholte Prüfung überzeugt habe: Bringt man einen Theil der Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zu einer gewissen Concentration, lässt erkalten und setzt der erkalteten Lösung tropfenweise Salzsäure zu, so scheidet sich die Amidosulfonsäure als ein feines graues Pulver ab, während gleichzeitig die Flüssigkeit fast vollständig entfärbt wird. Setzt man zu einem anderen kleinen Theile der rothen Lösung Natriumamalgam, so kann man sofort die Ueberführung des Chinon's in das Hydrochinon beobachten.

Es ist ja auch die Bildung von Amidoanthrachinonsulfonsäure ganz leicht erklärlich: Wie die oben beschriebenen Resultate der Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitroanthrachinonsulfonsäure aufs evidenteste darthun, ist diese selbst ein sehr starkes Reduktionsmittel. Ein Theil der organischen Säure wird sich nun bei Gegenwart von Natronlauge auf einen anderen werfen, auf diesen sauerstoffentziehend wirken und selbst in eine sauerstoffreichere Verbindung übergehen.

α-Amidoanthrahydrochinonsulfonsaures Natron.

$C_{14}H_6(OH)_2NO_2SO_3Na$.

Ich habe diese Verbindung aus dem bei der Einwirkung von Natriumamalgam erhaltenen Produkte rein darzustellen versucht und verfuhr dabei so:

Die stark alkalische Flüssigkeit wurde mit Eisessig versetzt bis zum Hervortreten einer schwach sauren Reaction, darauf wurde so viel Alkohol zugemischt, dass

sich der grösste Theil des amidoanthrahydrochinonsulfonsauren Natrons ausgeschieden hatte, während das essigsaure Natron mit dem kleineren Theile der Amidohydrochinon-Salzverbindung in Lösung blieb. Letztere hatte sich schwach roth gefärbt, ein Zeichen, dass durch Sauerstoffaufnahme schon ein Theil der Hydrochinon in Chinonbindung verwandelt war.

Nachdem sich in dem gut verschlossenen Gefäss der Niederschlag vollständig abgesetzt, wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag auf einem Filter in einer Kohlensäureatmosphäre mit Alkohol ausgewaschen. Hier hatten sich die Krystalle äusserlich schon wieder roth gefärbt; bei zweitägigem Trocknen unter dem Exsiccator schien die Hydrochinon- wieder vollständig in die Chinonbindung übergegangen zu sein, so dass eine Analyse aus diesem Grunde vorläufig noch nicht ausgeführt ist.

α-Amidoanthrahydrochinonsulfonsäure.

$C_{14}H_6(OH)_2NO_2SO_3H$.

Diese freie Säure wurde aus der durch Reduction der Nitrosäure mit Zinkstaub erhaltenen in Wasser gelösten, etwas grüngefärbten Zinkverbindung abgeschieden. Setzt man nämlich der Lösung tropfenweise Salzsäure zu, so scheidet sich die Amidohydrochinonsulfonsäure als ein grüner flockiger Niederschlag aus, welcher aus sehr feinen Nadeln zu bestehen scheint. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt und noch etwas mit HCl-haltigem Wasser nachgewaschen. Beim Trocknen unter dem Exsiccator war die Hydrochinon- wieder in die Chinonsäure übergegangen, so dass ich von der Untersuchung dieses Körpers vorläufig ebenfalls habe Abstand nehmen müssen.

Einwirkung von Reductionsmitteln auf ¡3-Nitroanthrachinonsulfonsäure.

Die Einwirkung der betreffenden Reductionsmittel findet auf die ¡3-Säure in ganz analoger Weise statt. Zuerst entsteht ¡3-Amidoanthrachinonsulfonsäure, welche darauf durch mehr nascirenden Wasserstoff in die Hydrochinonverbindung übergeführt wird und schliesslich entstehen auch hier die Spaltungsprodukte.

Einwirkung verschiedener Reductionsmittel auf Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure.

Lässt man auf die wässrige Lösung der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure Natriumamalgam zur Einwirkung kommen, so ist lange Zeit, selbst wenn das Amalgam in beträchtlichen Mengen und mit grosser Oberfläche zur Einwirkung kommt, keine andere Veränderung der Flüssigkeit äusserlich zu verzeichen, als die, dass die rothe Farbe der Säurelösung in Folge der Bildung des basischen Natronsalzes in die blaue Farbe des letzteren übergeht.

Nach längerer Zeit jedoch wird die Flüssigkeit wieder roth und es scheidet sich gleichzeitig der grösste Theil des gelösten Körpers in rothen Flocken aus derselben ab, welcher Umstand auf die Schwerlöslichkeit der resultirenden basischen Verbindung hindeutet.

Bei fortgesetzter Einwirkung des Reductionsmittels findet eine weitere Reduction zunächst nicht statt, und es bedarf schon eines längere Zeit dauernden Erwärmens auf dem Dampfbade oder des Kochens über freiem Feuer, um auch hier schliesslich neben einem braunen Körper Anthrachinon, anthracensulfonsaures und anthracenhydrürsulfonsaures Natron zu erhalten, während Ammoniak,

ganz wie bei gleichem Behandeln der Nitroanthrachinonsulfonsäure, gasförmig entweicht.

Zinkstaub allein, sowie Zinkstaub in alkalischer Lösung wirken in gleicher Weise, jedoch weit energischer, so dass es, um zu den letzten Produkten zu gelangen, der Erwärmung nicht einmal bedarf.

Dioxyamidoanthrahydrochinonsulfonsäure.

$$C_{14}NH_2(OH)_2(OH)_2H_4SO_3H.$$

Nach meinen soweit erhaltenen Resultaten brauche ich kein Bedenken zu tragen, den sich in rothen Flocken ausscheidenden Körper als das basische Natronsalz der Dioxyamidoanthrahydrochinonsulfonsäure zu bezeichnen.[1]) Ich habe, um mir Gewissheit zu verschaffen, eine sehr grosse Menge Natriumamalgam zu einer sehr verdünnten Lösung der Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure gegeben und mehrere Tage stehen lassen. Die Flüssigkeit blieb auch jetzt roth und der überstehende Schaum war durch die Oxydation des Sauerstoffs der Luft blau gefärbt. Schon das blosse Umschütten der Flüssigkeit vom Amalgam in ein anderes Gefäss genügte, um die rothe Farbe in die blaue, also die basische Hydrochinonverbindung in die entsprechende Chinonverbindung überzuführen.

Um andrerseits das Wesen der neutralen Hydrochinonverbindung kennen zu lernen, habe ich, soweit fortschreitend das Amalgam einwirkte, also durch das gebildete Natriumhydroxyd die alkalische Reaction zunahm, mit Essigsäure neutralisirt und constatiren können,

---

[1]) An dieser Stelle sei nachträglich noch erwähnt, dass Herr Prof. Claus der erste war, welcher vor einigen Jahren bei der Reduction des Anthrachinons mit Natriumamalgam diese so interessanten Erscheinungen beobachtete und das Wesen derselben zunächst erklärte.

dass auch das neutrale Salz eine rothe Farbe besitzt. Diese Verbindung ist leichtlöslich, während, wie schon erwähnt, das basische Salz schwerlöslich ist.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure.

Da mir zur Zeit keine reine Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure zu Gebote stand, habe ich die Aetheroxyamidoanthrachinonsulfonsäure (1 Theil) mit Phosphorpentachlorid (3 Theilen) im Mörser zusammengerieben und da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung erfolgte, hierauf das Gemisch am aufsteigenden Kühler im Oelbade erhitzt.

Sobald eine Temperatur von 135—140° C. erreicht ist, wird unter Entwickelung von Salzsäuregas die Masse flüssig, ein Zeichen, dass jetzt die Einwirkung stattfindet. Auf dieser Temperatur wird durch Regulirung der Flamme das Gemisch gehalten, nach Beendigung der Reaction (5—6 Stunden) an Stelle des Kühlers ein U-Rohr vorgelegt und das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt.

Jetzt zieht man, nachdem die Masse erkaltet, mehrmals mit kleineren Mengen wasserfreien Aethers aus, filtrirt und lässt nach Abdestilliren des grössten Theiles des Aethers auskrystallisiren: Das Chlorid scheidet sich alsdann in Nadeln aus, welchen ein brauner Farbstoff anhängt. Die Krystalle lassen sich bei Anwendung von viel und gut gekühltem Wasser von dem Farbstoff befreien, und man wird dann bei nochmaligem Umkrystallisiren aus Aether das Chlorid rein erhalten können. Dieser Versuch, welchen ich mit einem kleinen Theile des Produktes ausführte, gelang sehr schön, als ich jedoch die ganze Masse darauf mit Wasser und zwar einer relativ kleinen Menge zum Zwecke der Reinigung versetzte, trat unter starkem Erhitzen Zersetzung ein und es

resultirte ein rothgefärbter Körper, welcher in dem Wasser gelöst blieb.

Das Chlorid ist in Aether und Benzol sehr leicht löslich, in dem käuflichen Petroläther dagegen sehr schwer löslich; aus der in Aether bewirkten Lösung wird durch käuflichen Petroläther das Chlorid wieder ausgefällt. In Chloroform ist es ganz unlöslich. Analysen dieses Körpers konnten z. Z. noch nicht ausgeführt werden.

Einwirkung von Salpetersäure auf Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure.

Trägt man die Verbindung in verdünnte Salpetersäure ein, so findet in der Kälte keine Einwirkung statt, sobald man jedoch bloss etwas erwärmt, tritt sofort eine sehr heftige Reaktion ein, die Masse schäumt stark auf, während lebhaft Untersalpetersäuredämpfe entweichen.

Man dampft jetzt auf dem Dampfbade mehrere Male mit Wasser zur Verjagung der Salpetersäure bis fast zur Trockene, rührt den Rückstand in Alkohol auf und filtrirt dann ab.

Das so erhaltene Produkt stellt ein gelbes krystallinisches Pulver dar, leicht löslich in concentrirter Salpetersäure, und in salpetersäurehaltigem Wasser; in reinem Wasser löst es sich auch glatt auf, jedoch etwas schwieriger, in Alkohol ist es schwer löslich, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Kali- bezw. Natronlauge lösen es sehr leicht und geben mit den geringsten Spuren desselben eine schön purpurrothe Färbung, welche auch bei stundenlangem Kochen keine Veränderung erleidet.

Bei der Darstellung dieser Verbindung ist es ganz gleichgiltig, ob eine sehr verdünnte Salpetersäure, eine solche von mittlerer Concentration oder gar rauchende, bezw. ein Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure zur Anwendung gelangt; man erhält in allen Fällen dasselbe Produkt, bei An-

wendung von rauchender Salpetersäure resp. einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure findet jedoch schon in der Kälte eine sehr stürmische Reaktion statt, in Folge deren die Masse heftig aufschäumt.

Die Säure ist nicht sublimirbar, bei 320° C. zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

Die neutralen Salze besitzen die gelbe Farbe der freien Säure, die basischen sind roth gefärbt.

Schliesst man aber die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure mit Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. in Röhren ein und erhitzt bis zu einer Temperatur von 210° C., so erhält man ein ganz anderes Produkt, welches sich z. B. von dem vorigen dadurch unterscheidet, dass es sich in den Aetzalkalien nicht mit jener rothen Farbe löst.

Mit der näheren Untersuchung dieser Körper bin ich z. Z. noch beschäftigt.

Kalischmelze.

Trägt man die Dioxyamidoanthrachinonsulfonsäure oder einen der betreffenden Aether in Kaliumhydroxyd, welches mit etwas Wasser versetzt ist, und erwärmt gelinde, so tritt unter Lösung des Körpers zunächst die bekannte blaue Färbung der basischen Verbindung ein, erhitzt man stärker, so spaltet sich die NH_2-Gruppe ab, indem Ammoniak entweicht; die blaue Färbung geht darauf in eine purpurrothe über.

Erhitzt man, nachdem die Entwickelung von Ammoniak ihr Ende erreicht hat, weiter, so verschwindet auch die rothe Farbe allmählig und man erhält schliesslich ein farbloses Produkt, aus welchem sich durch Auflösen in Wasser und Versetzen mit Salzsäure eine braungefärbte flockige Substanz abscheiden lässt. Ein Versuch, dieselbe zu sublimiren, scheiterte, indem vorher Verkohlung eintrat.

Die Schmelzpunktbestimmung lieferte aus demselben Grund kein Resultat.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Claus ausgeführt.

Möge es mir an dieser Stelle erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1883.

Hugo Engelsing.